



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 38 672 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
C 08 L 3/02
C 08 L 31/04

②1 Aktenzeichen: 199 38 672.2
②2 Anmeldetag: 6. 8. 1999
④3 Offenlegungstag: 15. 2. 2001

DE 199 38 672 A 1

⑦1 Anmelder:
Biop Biopolymer GmbH, 01217 Dresden, DE

⑦4 Vertreter:
Kailuweit & Uhlemann, 01187 Dresden

⑦2 Erfinder:
Berger, Werner, Prof. Dr., 01217 Dresden, DE;
Jeromin, Lutz, Dr., 40723 Hilden, DE; Opitz,
Guntram, Dr., 01279 Dresden, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE-OS 195 33 800
WO 99 25 756
CAPLUS-Abstr. 2000:137652;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polymermischung auf Stärkebasis durch reaktive Extrusion

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren, wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren Polymermischung (PM) auf der Basis von nativer Stärke und synthetischen Polymeren unter Zusatz einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis sowie vorzugsweise Glycerin durch reaktive Extrusion. Das Reaktionsprodukt kann in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung auf konventionellen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen zu Spritzguß-, Tiefzieh- und Blasformteilen sowie Folien mit einstellbaren Gebrauchswerteigenschaften, z. B. Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit, verarbeitet werden. Durch eine nur geringe Zugabe acider Katalysatoren kann mit relativ viel Feuchtigkeit in der Mischung gearbeitet werden. Eine vorherige, energieaufwendige Trocknung ist nicht erforderlich. Zusammen mit teilverseiftem PVAc kann eine stabile bikontinuierliche Phasenmorphologie eingestellt werden. Je nach Zusammensetzung der Polymermischungen können 30-50 µm starke Folien geblasen oder Spritzgußprodukte mit einem hohen Stärkeinsatz hergestellt werden.

DE 199 38 672 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastisch verformbaren, wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren Polymermischung (PM) auf der Basis von nativer Stärke, synthetischen Polymeren, wie z. B. aliphatische Polyester, und deren Copolymere, Polyvinylacetat (PVAc). Polyvinylalkohol (PVOH) und anderen, vorzugsweise biologisch abbaubaren synthetischen Polymeren unter Zusatz einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis sowie von Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen durch reaktive Extrusion, vorzugsweise in Doppelwellenextrudern. Das Reaktionsprodukt kann in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung auf konventionellen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen zu Spritzguß-, Tiefzieh- und Blasformteilen sowie Folien mit einstellbaren Gebrauchswerteigenschaften, z. B. Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit, verarbeitet werden.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder in einer Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend (im folgenden Polymermischung) bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Es ist bekannt, die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Di-methylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischen Material mit Hilfe von konventionellen Doppelwellenextrudern aufzuschließen.

Der Gebrauchswert des Stärkeextrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil, altert während der Lagerung und weist Verarbeitungsschwierigkeiten auf. Deshalb werden synthetisch gewonnene wasserfeste Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen oder aliphatische (Co-)Polyester, aliphatisch-aromatische Copolyester, Polyesteramide, Polyesterurethane und/oder deren Mischungen der Stärke zugemischt. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist. Außerdem werden die biologische Abbaubarkeit und auch die Kostenstruktur ungünstiger.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R. F. T. Stepto et al. "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" *Chimia* 41 (1987) Nr. 3, S. 76-81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 41 16 404, EP 0327505, DE 40 38 732, US 5106890, US 5439953, DE 41 17 628, WO 94/04600, DE 42 09 095, DE 41 22 212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 32 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerol plastifizierte Stärke mit vorwiegend Polyvinylacetat zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Stärkeinsatz ist dadurch auf unter 50% beschränkt.

Es wurde bereits eine neutrale bis leicht saure Komponente aus Polyvinylacetat und Wasserglas vorgeschlagen (DE 195 33 800), mit dem ein Polymergemisch aus Stärke und einem hydrophoben Polymer, z. B. Polyvinylacetat, extrudiert werden kann. Die Komponente wird aus Wasserglas und Polyvinylacetat im Extrusions-Prozeß bei intensiver Durchmischung hergestellt. Gegebenenfalls wird Essigsäure hinzugesetzt, um noch nicht umgesetztes Wasserglas nach der Verseifung von PVAc mit Wasserglas zu neutralisieren. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieser Komponente eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Offensichtlich trägt die Komponente dazu bei, daß die beiden an sich mischungsunverträglichen Phasen, die hydrophile thermoplastische Stärke und das hydrophobe Polymer, bis zu einem gewissen Grad mischbar werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Qualität der Endprodukte hinsichtlich der Wasserformbeständigkeit und Festigkeit noch weiter verbessert werden muß. Insbesondere war es auch nicht möglich, dünne Folien unter ca. 300 µm Dicke herzustellen.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen (DE 197 50 846), eine Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas herzustellen, und diese Komponente zusammen mit Stärke und einem hydrophoben Polymer, zum Beispiel Polyvinylacetat, zu einem qualitativ hochwertigeren Polymergemisch zu extrudieren. Zur Herstellung der Komponente wurde Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin) und unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats im Batch-Prozeß bis zu 90% Hydrolisierungsgrad verseift.

Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Komponente, die offensichtlich als Verträglichkeitsvermittler wirkt, Polymergemische mit hohen Stärkeanteilen analog zu DE 195 33 800 extrudiert werden können. Die aus diesen Polymergemischen hergestellten Produkte haben in mehreren Parametern eine deutlich höhere Qualität, insbesondere können Folien mit einer Stärke von unter 100 µm hergestellt werden.

Ausgehend von den ökologischen Zielen, nachwachsende Rohstoffe noch stärker zu nutzen und umweltverträgliche Produkte wirtschaftlich herzustellen, bestand die Aufgabe, eine Mischung von Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolisierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis als Verträglichkeitsvermittler und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser als Hilfsmittel zum erleichterten Aufschluß der körnigen Stärke zu einem qualitativ noch hochwertigeren thermoplastischen Stärkepolymer reaktiv zu extrudieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Mischung in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird.

Es wurde gefunden, daß eine nur geringe Zugabe eines oder mehrerer der in den Ansprüchen genannten aciden Katalysatoren offensichtlich eine rasch ablaufende Umesterungsreaktion von Stärke, Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und Polymer und synthetischem Polymer in Gegenwart von Wasser fördert. Durch diese an sich entgegen aller Erwartung im Scherfeld des Extruders ablaufende Reaktion, kann mit relativ viel Feuchtigkeit in der Mischung gearbeitet wer-

den. Eine vorherige energieaufwendige Trocknung ist nicht erforderlich. Außerdem hat sich gezeigt, daß durch den Zusatz des Katalysators die rheologischen Eigenschaften der Mischung in gewissen Grenzen einstellbar sind. Dadurch kann die Viskosität der Polymere besser angeglichen werden. Es können reproduzierbar gute Verarbeitungsbedingungen im Extruder eingestellt werden. Unter diesen Verarbeitungsbedingungen gelingt es, eine bikontinuierliche Phasenmorphologie des Systems einzustellen und stabil zu halten.

Eine auf einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 30 bis 55% teilverseifte PVAc-Komponente hat ebenfalls einen signifikanten Einfluß auf die Phasenstabilität der Polymermischung. Insbesondere für die Herstellung dünner Folien sollte vorzugsweise eine wäßrige PVAc-Dispersion mit NaOH bei 120 bis 140°C verseift und durch anschließendes Zentrifugieren unter weitgehendem Entfernen der Reaktionsprodukte auf eine Restfeuchte von 15–35% eingestellt werden. Eine höhere Restfeuchte erhöht die Wasseraufnahme der Polymermischung.

Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Polymermischungen (z. B. gemäß Beispiele 8 und 11 der am Ende der Ausführungsbeispiele beigelegten Tabelle) wurde ein MFI (melt flow index) von ca. 5 bei einer Temperatur von 130°C und 5 kg Belastung gemessen. Dieser Wert weist auf die gute rheologische Verträglichkeit der Komponenten und Phasenstabilität des Systems hin.

Es wurden die Molmassen M_w verschiedener Komponenten und Mischungen nach Extrahieren mit DMSO über GPC-MALLS gemessen.

Nr.	Komponente bzw. Mischung	M_w in 10^6 g/mol	
1	TPS	13,2	20
2	TPS + Katalysator (0,1 % HNO_3)	4,0	
3	TPS + Katalysator (0,15 % HNO_3)	1,4	
4	TPS + teilverseiftes PVAc (etwa 1 : 1)	24,9	25
5	TPS + teilverseiftes PVAc (etwa 1 : 1) + Katalysator (0,1 % HNO_3)	25,2	
6	TPS + teilverseiftes PVAc + Bionolle (etwa 1/3 : 1/3 : 1/3) + Katalysator (0,1 % HNO_3)	23,7	30

Wie im Vergleich der Werte 1, 2 und 3 leicht zu erkennen, übt der Katalysator einen negativen Einfluß auf die Molmasse aus. Er baut die Molmasse von TPS stark ab. Andererseits geht aus den Werten 1 und 4 hervor, daß die hydrolysierte Komponente auf PVAc-Basis die Molmasse in der Mischung mit TPS erhöht. In dieser Mischung baut der acide Katalysator die Molmasse nicht mehr ab (Wert 5). Offensichtlich wirkt die hydrolysierte Komponente als Verträglichkeitsvermittler. Eine Wirkung, die auf besondere Eigenschaften der hydrolysierten Komponente zurückgeführt werden muß, denn die Molmasse wird durch das Hinzufügen einer weiteren synthetischen Komponente, des Bionolle (aliphatischer Copolyester der Fa. Schowa Denko, Poly(butylensuccinat-co-adipat)), nicht weiter erhöht (Wert 6). In der Kombination mit dem Verträglichkeitsvermittler können die oben genannten vorteilhaften Wirkungen des aciden Katalysators ohne Nachteile hinsichtlich eines zu starken Abbaus der Molmasse genutzt werden. Wie in den Beispielen noch gezeigt wird, haben die aus den Polymermischungen extrudierten Folien sehr gute Festigkeitswerte. Dabei ist aus dem Vergleich der Werte, insbesondere 2, 4 und 5, sogar ein synergistischer Effekt von acidem Katalysator und Verträglichkeitsvermittler erkennbar.

Als Polymerkomponente kommen verschiedene aliphatische Polyester, und deren Copolymere, Polyvinylacetat (PVAc), Polyvinylalkohol (PVOH) und andere, vorzugsweise biologisch abbaubare, synthetische Polymere zum Einsatz.

Offensichtlich ist auf die Kombination der Zusätze von acidem Katalysator und hydrolysiertem PVAc-Komponente auch zurückzuführen, daß zum einen, wie in den Ausführungsbeispielen näher gezeigt, aus der Polymermischung sehr dünne Folien gezogen und zum anderen in den Mischungen für Spritzgußprodukte ein hoher Stärkeanteil eingearbeitet werden kann. Gut geeignete Spritzgußgranulate wurden aus 65–75% Stärke, 5–10% Verträglichkeitsvermittler, dem aciden Katalysator sowie Rest Bionolle hergestellt.

Die native Stärke, die hydrolysierte Komponente auf PVAc-Basis und der Katalysator können zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden. Es ist aber auch möglich, den Katalysator vermischt mit Glycerin oder einem anderen polyfunktionellen Alkohol flüssig zu dosieren.

Der Pulvermischung sollte zur Verbesserung ihrer Fließfähigkeit vorzugsweise ca. 1% Stearinsäure zugesetzt werden. Durch einen vorzugsweisen Zusatz von ca. 1% gefällter Kieselsäure zur Pulvermischung wird die Verarbeitbarkeit im Extruder verbessert.

Je nach Anwendung des Granulates variieren die Anteile der Stärke, des Verträglichkeitsvermittlers und des synthetischen Polymers.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren Ausführungsbeispielen näher dargestellt.

In der abschließend angeführten Tabelle sind die Rezepturen und die Ergebnisse verschiedener Versuche zusammengefaßt. Es soll die Wirkung des Katalysators und speziell die Katalysatorwirkung in Kombination mit der hydrolysierten Komponente auf PVAc-Basis in Gegenüberstellung belegt werden.

Allen Beispielen gemeinsam ist, daß native Stärke mit 16 bis 20% Feuchtigkeit und die hydrolysierte Komponente zusammen mit etwa je 1% Stearinsäure und gefällter Kieselsäure in einem Schnellmischer zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden. Diese Pulvermischung und über separate Dosiereinrichtungen Bionolle sowie Glycerin werden in einen gleichlaufenden, dichtkämmernden Doppelschneckenextruder (Hersteller: Berstorff ZE25, L/D = 32) aufgegeben. Der Gesamtmasseudurchsatz beträgt 2,5 kg/h. Das Temperaturprofil entlang der Extrusionsstrecke gewährleistet, daß das Extrusionsgut durch thermischen und mechanischen Energieeintrag auf mindestens 180°C erwärmt und

anschließend gekühlt wird. Das Extrudat verläßt den Extruder durch eine Rundstrangdüse mit einer Temperatur von ca. 100°C und kann nach anschließender Luftkühlung granuliert werden. Das Granulat hat eine für die Weiterverarbeitung notwendige Restfeuchte von 4–6%.

Das Granulat ist geeignet zur Weiterverarbeitung zu Schlauchfolien. Dazu wird es mit dem o. g. Extruder bei einer maximalen Zylindertemperatur von 130°C reextrudiert und durch eine Ringdüse (Durchmesser 25 mm) zu einem Schlauch verformt. Dieser wird auf den zwei- bis dreifachen Durchmesser aufgeblasen. Außerdem wurden zum Vergleich zwei Beispiele mit gezogenen Flachfolien in die Tabelle aufgenommen.

Die Qualität des StärkelPolyester-Blends wird anhand der Wasserbeständigkeit und der Zugfestigkeit entsprechend nachfolgender Vorschriften bestimmt.

Strangproben von etwa 2 cm Länge werden 24 h im Wasser bei Raumtemperatur gelagert, danach wird das Oberflächenwasser mit Filterpapier entfernt und die Proben zur Ermittlung des Wasseraufnahmevermögens (Quellbarkeit) ausgewogen. Diese Proben werden anschließend 8 h bei 90°C im Wärmeschrank getrocknet und ausgewogen. Unter Berücksichtigung des Feuchtegehaltes der ursprünglichen Proben, der an gleichzeitig getrockneten, ungequollenen Vergleichsproben ermittelt wird, kann der Masseverlust und damit der in kaltem Wasser lösliche Produktanteil bestimmt werden.

Für die Zugprüfungen werden Probekörper in der Form eines Schulterstabes aus der Folie in Extrusionsrichtung ausgestanzt und 48 h in einer Atmosphäre, die sich in einem geschlossenen Gefäß oberhalb einer 80%igen Glycerin/Wassermischung bei Raumtemperatur einstellt, konditioniert.

Die Zugprüfung erfolgt mit einer ZWICK-Universalprüfmaschine (ZWICKI 1120) entsprechend der DIN 53 455. Zur Auswertung werden die Zugspannung beim Bruch, die Bruchdehnung und der E-Modul genutzt.

Die hydrolisierte Komponente wird gemäß Anspruch 9 hergestellt.

Der Mischung werden 12,5% Glycerin, bezogen auf das Gesamtgewicht zugegeben. Die Prozentsätze der Komponente und von Bionolle sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Die Angaben sind auf 100 Gew.-% der Mischung ohne Glycerin bezogen. Der Anteil der nativen Stärke errechnet sich aus der Differenz zu 100% (ebenfalls ohne Glycerin).

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß Blasfolien mit geringer Dicke (ca. 30 µm) herstellbar sind. Bei allen Versuchen wurde festgestellt, daß die Verarbeitungseigenschaften wesentlich verbessert waren. Die mechanische Eigenschaften der Folien, erhöhte Zugfestigkeit, Dehnbarkeit usw., sind deutlich verbessert.

Tabelle verschiedener Beispiele

Beispiele	Verträglichkeitsvermittler [%]	Bionolle #3001 [%]	Katalysator	~-anteil [%]	Folienstärke [µm]	σ_{\max} [MPa]	ϵ_{Bruch} [%]	Zugmodul [MPa]
1 (Flachfolie)	---	30	---	0	200-300	8,7	55	128
2	---	30	---	0	70-120	9,4	61	74
3 (Flachfolie)	---	30	TPP	1	200-300	8,6	71	95
4	---	30	TPP	1	70-100	12,0	23	301
5	33,5	30	---	0	30-90	14,5	130	174
6	33,5	30	TPP	1	45-60	18,4	167	293
7	33,5	30	Tyzor TOT	1	30-40	17,0	102	119
8	33,5	30	HNO ₃	0,1	40-50	21,1	120	248
9	33,5	30	H ₂ SO ₄	0,2	50-90	17,4	121	218
10	33,5	30	HCl	0,2	30-60	16,6	124	251
11	33,5	30	p-TSS	0,1	40-60	21,4	119	367
12	33,5	30	HNO ₃	0,1	40-50	19,7	110	259
13	27,5	30	HNO ₃	0,1	35-45	19,9	83	322
14	30	25	HNO ₃	0,1	35-50	20,5	67	336

TPP ... Triphenylphosphit
 Tyzor TOT ... Tetra-2-ethylhexyltitanat
 p-TSS ... p-Toluolsulfonsäure

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Stärkepolymermischung durch reaktive Extrusion einer Mischung von nativer Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolysierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mischung in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der acide Katalysator eine Organometallverbindung, wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Tetra-2-ethylhexyltitanat, Triethanolaminzirkonat, mit Milchsäure chelatisierte Titanat-Verbindung, Triethanolamintitanat oder/und Alkyltitanate, ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der acide Katalysator eine Lewissäure (wie z. B. Triphenylphosphit) ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung 0,5 bis 2% des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der acide Katalysator eine Säure, wie Salpetersäure,

Schwefelsäure, Salzsäure oder/und p-Toluolsulfonsäure, ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung 0,05 bis 0,2% des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Herstellung der hydrolisierten Komponente das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 20–70% verseift wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 30% bis 55% verseift wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, daß eine wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion mit Natronlauge bei 120–140°C verseift wird.

10. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, daß die hydrolisierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis auf einen Restfeuchtegehalt von 15–35% eingestellt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die native Stärke, die hydrolisierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und der Katalysator zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, gekennzeichnet dadurch, daß der Pulvermischung ca. 1% Stearinsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, gekennzeichnet dadurch, daß der Pulvermischung ca. 1% gefällte Kieselsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator vermischt mit dem Glycerin flüssig dosiert wird.